

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВАЦИИ МОНОСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Меньшиков И.А., Шейн А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский
университет

614990, г. Пермь, ГСП, ул. Букирева, д. 15

Образование оксидов в ходе анодного растворения металлов и сплавов приводит к существенным изменениям в кинетике этого процесса, а зачастую обуславливает и саму возможность практического использования материала.

Пассивирующийся в кислой среде металл (сплав) – сложная физико-химическая система, включающая активную металлическую поверхность, растворяющуюся при высоких плотностях тока. На ней происходит нуклеация и рост двухмерных зародышей пассивирующей фазы, которая, в свою очередь, химически растворяется в электролите и может подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению с образованием растворимых соединений или новой твердой фазы. Это находит отражение в феноменологии наблюдаемых электрохимических явлений, которая также довольно сложна.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение особенностей пассивации железа и моносилцида железа (FeSi) в растворах серной кислоты и гидроксида калия методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Измерения проводили с помощью потенциостата Р-8 в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Скорость развертки потенциала варьировали в диапазоне 1-50 мВ/с.

ЦВА-кривая Fe в 0,5М H_2SO_4 включает области активного растворения, пассивации, транспассивации и выделения кислорода. В щелочном электролите железо пассивно вплоть до потенциала выделения кислорода, что связано с образованием на поверхности электрода пленки $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Моносилцид железа в кислой среде не имеет выраженной области активного растворения и значительно (на 4-5 порядков величины анодного тока) более стоек в сравнении с железом. Это связано с различными механизмами активного растворения и с различным составом образующихся пассивных пленок на поверхности данных материалов. В кислых средах происходит селективная ионизация металла из подрешетки в силициде с одновременным окислением кремния, остающегося в поверхностном слое. В последующем процесс контролируется диффузией металла в объеме силицида и окисленного металла в поверхностном слое, состоящем из

гидратированного SiO_2 . С увеличением содержания кремния в силицидах (FeSi_2) вклад диффузионных процессов растет, что, очевидно связано с образованием более плотных и компактных поверхностных пленок SiO_2 .

Пассивация чистого железа обусловлена оксидами и гидроксидами железа, тогда как в случае силицида железа она определяется уникально высокой стойкостью в кислотах пленки, состоящей из SiO_2 . Наличие пленки SiO_2 на поверхности FeSi при потенциалах пассивации доказывается проведением аналогичных экспериментов в растворе серной кислоты, содержащем NaF . Во фторид-содержащем растворе кинетика анодного растворения и пассивации чистого железа остается практически неизменной, тогда как в случае силицида железа происходит резкий рост анодных токов в области пассивности. Последнее обусловлено тем, что фторид-ионы не оказывают влияния на растворимость оксидов железа, но разрушают защитную пленку SiO_2 .

В растворе KOH как Fe , так и FeSi демонстрируют высокую стойкость, которая сохраняется и при введении фторид-ионов, что объясняется тем, что пассивность данных материалов в щелочной среде обеспечивается оксидами железа.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИСЛОГО ГЕКСАМОЛИБДЕНОХРОМАТА С МАГНИЙ-АММИАЧНЫМ КАТИОНОМ

Орешкина А.В.

Московский педагогический государственный университет
119021, г. Москва, Малая Пироговская, д. 3

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой координационные соединения, включающие гетерополианионы (ГПА), построенные из металло-кислородных октаэдров MO_6 как основных структурных единиц[1]. В настоящее время выделяют несколько типов ГПС: структуры Перлоффа, структуры Кеггина и структуры Доусона. Ранее автором были получены и исследованы различные гетерополимолибдаты аммония, с неорганическими катионами, относящихся к структурам типа Перлоффа. Кислые гексамолибденохромат с магний- аммиачным катионом был получен при взаимодействии растворов гексамолибденохромата аммония и ацетата магния в соотношении 1:4 при нагревании в течение четырех часов на водяной бане. Через несколько суток из полученного раствора выпадали кристаллы розового цвета состава